

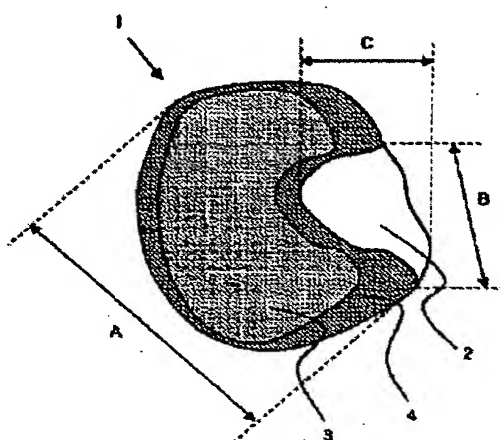
**ASPHERICAL POLYMER PARTICLE, ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING THESE****Publication number:** JP2001310904**Publication date:** 2001-11-06**Inventor:** OKUYA HARUO; MAEDA MASAHIRO; OKUGAWA KATSUHIRO**Applicant:** TOMOEGAWA PAPER CO LTD**Classification:****- International:** G03G9/08; C08F2/18; C08F2/44; G03G9/087; G03G9/08; C08F2/12; C08F2/44; G03G9/087; (IPC1-7): C08F2/18; C08F2/44; G03G9/08; G03G9/087**- European:****Application number:** JP20000129626 20000428**Priority number(s):** JP20000129626 20000428

Report a data error here

**Abstract of JP2001310904**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide aspherical polymer particles having functional properties such as triboelectric chargeability, fluidity and cleanability and excellent in stability and durability, to provide an electrophotographic toner using the same and to provide a simple production method for them.

**SOLUTION:** Each of the aspherical polymer particles 1 has a recess 2 and a coating 4 comprising a reaction product of a di or more polybasic acid halide with at least one component selected from a di or more polyol, or di or more polyamine on the surface and is used for an electrophotographic toner. An oily phase containing a polymerizable monomer and the di or more polybasic acid halide, is dispersed in an aqueous medium containing at least one component selected from the di or more polyol or the di or more polyamine to form a suspension the dispersed phase. This suspension is held at  $\leq 50$  deg.C to form the coating comprising the reaction product on the surfaces of the suspended particles, and the monomer in the dispersed phase is polymerized by heating the suspension and then the particles are dried to produce the aspherical particles.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-310904

(P2001-310904A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/18		C 0 8 F 2/18	2 H 0 0 5
2/44		2/44	C 4 J 0 1 1
G 0 3 G 9/08	3 1 1	G 0 3 G 9/08	3 1 1
9/087			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-129626(P2000-129626)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 15 号

(72) 発明者 奥谷 晴夫

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 前田 昌宏

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 奥川 克弘

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

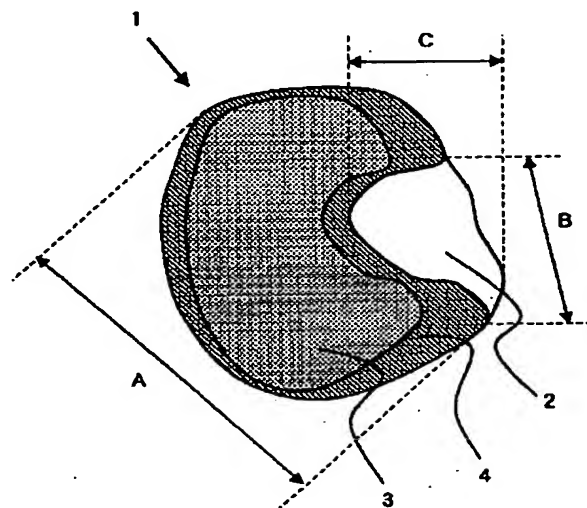
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非球形重合粒子、これを用いた電子写真用トナーおよびこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れた非球形重合粒子、これらの特性を有する非球形重合粒子を用いた電子写真用トナーの提供およびこれらを容易に製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】 窪み2を有し、かつ表面に形成された2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との反応物からなる被膜4とを有する非球形重合粒子1、これを用いた電子写真用トナー、および少なくとも重合性単量体と2価以上の多塩基酸ハライドを含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液とし、該懸濁液を50℃以下に保持して、2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類からなる皮膜を懸濁粒子表面に形成させた後、懸濁液を加熱して懸濁粒子内の重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させる非球形重合粒子の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窪みを有する粒子本体と、その表面を覆う皮膜とから構成され、かつ該皮膜が2価以上の多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応により形成されていることを特徴とする非球形重合粒子。

【請求項2】 非球形重合粒子の最長径をA、窪みの開口部の最長径をB、窪みの最深部の深さをCとした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ の条件を満たすことを特徴とする請求項1に記載の非球形重合粒子。

【請求項3】 体積平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非球形重合粒子。

【請求項4】 窪みを有する粒子本体と、その表面を覆う皮膜とから構成され、かつ該皮膜が2価以上の多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応により形成されていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項5】 トナー粒子の20重量%以上が、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の非球形重合粒子であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項6】 少なくとも重合性単量体および2価以上の多塩基酸ハライドを含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液を作製し、該懸濁液を $50^\circ\text{C}$ 以下に保持して2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応による皮膜を懸濁粒子の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して前記重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする非球形重合粒子の製造方法。

【請求項7】 2価以上の多塩基酸ハライドが重合性単量体100重量部に対して $0.01 \sim 2$ 重量部含有し、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類が水性媒体100重量部に対して $0.01 \sim 2$ 重量部含有することを特徴とする請求項6に記載の非球形重合粒子の製造方法。

【請求項8】 懸濁液を $50^\circ\text{C}$ 以下に保持する時間が、30分以上であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の非球形重合粒子の製造方法。

【請求項9】 少なくとも重合性単量体、2価以上の多塩基酸ハライドおよび着色剤を含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液を作製し、該懸濁液を $50^\circ\text{C}$ 以下に保持して2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応による皮膜を懸濁粒子の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して前記重合性単量体を重

合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、懸濁重合によって得られる非球形重合粒子、これを用いた電子写真用トナーおよびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、粒子自身の機能を利用する粒子工業の重要性が高まりつつある。その応用分野としては、間隙保持剤、滑り性付与剤、担持体、標準粒子、樹脂の機械的特性改良材、樹脂フィルムブロッキング防止剤、紙の走行安定剤、化粧品用添加剤、樹脂の溶融特性制御剤、樹脂の収縮防止剤、トナー、トナー用添加剤、粉体塗料、光学特性付与粒子等が知られている。このような機能性を有する粒子を得る方法としては、重合性単量体組成物よりなる分散相と、水性媒体よりなる連続相成分を、それぞれ独立した経路を通して、剪断力を付与する装置に同時に連続して供給し、装置内で剪断力を付与することによって所望の大きさの液滴を有する分散液を形成し、その後、該分散液を重合槽中に導入して重合を完結させ、重合体粒子を得る懸濁重合法が、特開平3-43402号公報、特開平3-56501号公報に提案されている。

【0003】この重合方法によって、所望の粒径を有する均質な粒子を容易に得ることができる懸濁重合技術を確立することができた。しかしながら、最近、懸濁重合法による粒子に対して、更なる機能性の向上が望まれている。例えば、電子複写機に使用されるトナー粒子は、その粒子の形状によって、流動性や摩擦帯電性が異なる。トナー粒子の形状が単に球形では、キャリアとの摩擦帯電がし難い、感光体ドラムに残ったトナー粒子をかき取り難い、一成分現像剤の場合、トナー粒子がスリーブに均一に付着し難い等の問題があり、必ずしも満足のいく性能が得られるものではなかった。

【0004】従って、粒子としては、不定形の形状を有するもの、内部に空隙を有するもの等、形状に特徴を持たせて、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を向上させた重合体粒子が要望されている。しかしながら、上述の通常の懸濁重合法では、液滴の表面張力の影響のため、得られる粒子の形状は球形となり、非球形の粒子を選択的に得ることは困難であった。

【0005】一方、内部に空隙を有する粒子の従来技術による製造方法としては、重合性単量体組成物とこれと相溶しない液体とからなる懸濁状の分散相と、水性媒体からなる連続相成分とをそれぞれ独立した槽に保持し、これらの槽から分散相および連続相成分をそれぞれ独立した経路を通して、剪断力を付与する装置に同時に連続して供給し、装置内で剪断力を付与することによって所望の大きさの液滴を有する分散液を形成し、その後、該

分散液を重合槽に導入して重合を完結させ、得られた粒子を乾燥させる方法が、特開平5-209005号公報に提案されている。

【0006】しかしながら、この方法で得られた内部に空隙を有する粒子を、例えば電子写真用トナーとして用いた場合、耐久性や保存安定性が十分でないため、電子複写機の現像器内における攪拌により粉碎される、高温高湿下に曝されることによりブロッキングが起こる問題が生じる恐れがあった。また、摩擦帯電性、流動性も十分なものではなかったため、より不定形の形状を有する粒子が求められている。耐ブロッキング性等の保存安定性に優れたトナー粒子を得る方法としては、多価イソシアネートを用いて界面反応により皮膜を形成する方法が、特開平8-166684号公報に提案されている。しかしながら、この方法により製造された粒子の形状は、球形であったために摩擦帯電性、クリーニング性が十分でなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れた非球形重合粒子、これらの特性を有する電子写真用トナーおよびこれらを容易に製造できる製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の非球形重合粒子は、窪みを有する粒子本体と、その表面を覆う皮膜とから構成され、かつ該皮膜が2価以上の多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応により形成されていることを特徴とする。また、非球形重合粒子の最長径をA、窪みの開口部の最長径をB、窪みの最深部の深さをCとした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ の条件を満たすことが望ましい。また、その体積平均粒子径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが望ましい。また、本発明の電子写真用トナーは、窪みを有する粒子本体と、その表面を覆う皮膜とから構成され、かつ該皮膜が2価以上の多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応により形成されていることを特徴とする。また、本発明の電子写真用トナーは、トナー粒子の20重量%以上が本発明の非球形重合粒子であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の非球形重合粒子の製造方法は、少なくとも重合性単量体および2価以上の多塩基酸ハライドを含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液を作製し、該懸濁液を50℃以下に保持して2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応による皮膜を懸濁粒子の表面に形成させた後、懸濁

液を加熱して前記重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする。

【0010】また、本発明の非球形重合粒子の製造方法においては、2価以上の多塩基酸ハライドが重合性単量体100重量部に対して0.01~2重量部含有し、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類が水性媒体100重量部に対して0.01~2重量部含有することが望ましい。さらに、本発明の非球形重合粒子の製造方法は、懸濁液を50℃以下に保持する時間が、30分以上であることが望ましい。また、本発明の電子写真用トナーの製造方法は、少なくとも重合性単量体、2価以上の多塩基酸ハライドおよび着色剤を含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液を作製し、該懸濁液を50℃以下に保持して2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との界面反応による皮膜を懸濁粒子の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して前記重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の非球形重合粒子の一例を示す断面概略図である。この非球形重合粒子1は、窪み2を有する粒子であり、重合体からなる粒子本体3と、この表面に形成された2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類との反応物からなる皮膜4とを有して概略構成される。なお、上記窪みは1つであってもよいし、複数であってもよい。また、皮膜は粒子本体3の全体を覆っていてもよいし、一部を覆っていてもよい。

【0012】粒子本体3を構成する重合体は、下記重合性単量体を重合させることによって形成されるものである。すなわち、該重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3、4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタシルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシ

ル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸及びその誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸及びその誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。これらの重合性単量体は、目的に応じて単独あるいは2種以上を混合して使用することもできる。特に、重合性単量体の中

でもスチレンまたはスチレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性単量体として用いると、得られる非球形重合粒子は比較的良好な帯電特性と樹脂強度を示し、電子写真用トナーとして用いたときの現像特性および耐久性を高めることができるので好ましい。

【0013】皮膜4は、2価以上の多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンとを反応させることにより形成されるものである。この場合、2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールとの反応では、ポリエステルが形成され、2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリアミンとの反応では、ポリアミドが形成される。本発明の非球形重合粒子を電子写真用トナーに使用する場合、帯電制御剤等の添加剤を添加することで帯電性の制御が可能であるが、形成される皮膜4で帯電特性を制御することもできる。形成される皮膜4を主としてポリエステルとすれば、負帯電性トナーとして、形成される皮膜4を主としてポリアミドとすれば、正帯電性トナーとして、電子写真用トナーの用途に応じて帯電性を制御することができる。

【0014】2価以上の多塩基酸ハライドとしては、コハク酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、スベリン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライド、デカン酸ジクロライド、ドデカン二酸ジクロライド、エイコ酸二酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、フタル酸ジクロライド等が挙げられる。

【0015】2価以上のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタン

ジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、1,2,6-トリヒドロキシシクロヘキサン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセロール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、ヒドロキノン等が挙げられる。

【0016】2価以上のポリアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2,5-ジメチルビペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。

【0017】本発明の分散相に着色剤を添加することによって電子写真用トナーとすることができる。この場合は、着色剤としては、染料または顔料等を添加できる。このような染料や顔料等の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ローズベンガル、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンおよびこれらの混合物等が挙げられる。また、電子写真用トナーには必要に応じて添加剤を含有させることができ、この添加剤としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の定着性改良剤、シリカ等の流動性改良剤等を挙げることができる。

【0018】非球形重合粒子は、下記の条件を満足する窪みを有することが好ましい。

条件：図1に示すように、非球形重合粒子1の最長径をA、窪み2の開口部の最長径をB、窪み2の最深部の深さをCとした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ であること。ここで、 $A \leq B$ または $B \leq C$ または $A/2 \leq C$ では、電子写真用トナーとして用いた場合に、摩擦帯電性、流動性またはクリーニング性に問題が生じる恐れがある。なお、上記非球形重合粒子の最長径A、窪みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは、非球形重合粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)による画像を解析することにより求めることができる。

【0019】また、非球形重合粒子の体積平均粒子径は、0.5~20μmであることが好ましい。体積平均

粒子径が0.5 $\mu$ m未満では、粒子同士の凝集力が大きくなり、窪み形状変化による摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性付与効果が困難となり、20 $\mu$ mを超えと、粒子径が大きいために、これもまた窪み形状変化による摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性付与効果が困難となる恐れがある。

【0020】本発明の非球形重合粒子は、前記のような窪みを有するため、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能を有し、電子写真用トナー、滑り付与剤、フィルムブロッキング防止剤、光学特性付与剤等として好適に用いることができる。また、粒子の表面に2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールとの反応物であるポリエステル、または2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリアミンとの反応物であるポリアミドからなる皮膜4を有しているため、ブロッキングが少なく、粒子自体の強度が高くなっており、保存安定性や耐久性にも優れている。

【0021】前記非球形重合粒子を電子写真用トナーとして用いる場合は、トナー粒子全体に対する非球形重合粒子の含有量は、20重量%以上であり、好ましくは50重量%以上である。非球形重合粒子の含有量が20重量%未満では、摩擦帯電性、流動性、保存安定性、耐久性等の諸特性の改善効果が不十分となる。

【0022】また、非球形重合粒子を電子写真用トナーとして用いる場合、非球形重合粒子には、分散剤として公知の水難溶性無機微粒子、分散安定助剤として界面活性剤、帯電制御剤として極性モノマーまたは極性ポリマー等、着色性顔料、架橋剤、ワックス、磁性粉、流動化剤等と添加剤を添加しても良い。これらの添加物を使用することにより、電子写真用トナーの流動性、帯電性等の諸特性をより改善することができる。

【0023】次に、本発明の非球形重合粒子の製造方法について説明する。まず、少なくとも重合性単量体および2価以上の多塩基酸ハライドとを含有する分散相を、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を含有する水性媒体に分散させて分散相の懸濁粒子を有する懸濁液とする。ついで、該懸濁液を50℃以下に保持し、分散相の懸濁粒子と水性媒体との界面において2価以上の多塩基酸ハライドと2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類を反応させて、反応物からなる皮膜を懸濁粒子の表面に形成させる。ついで皮膜を形成させた後、懸濁液を加熱して懸濁粒子内の重合性単量体を重合させ、窪みを有する粒子を得る。得られた粒子を分離し、乾燥することによって本発明の非球形重合粒子を得る。乾燥させる手段としては、自然に乾燥させてもよいし、真空乾燥器等で強制的に乾燥させてもよい。

【0024】非球形重合粒子に窪みが形成される理由としては、以下のことが考えられる。重合性単量体はその重合過程で比重が増加するため、得られる重合体の体積

はもとの重合性単量体の体積に比べ減少する。重合過程以前に、予め分散相に皮膜を形成しておく、後の重合過程において、皮膜の表面積は減少せずに、皮膜の内側の重合性単量体の体積のみが減少するので、分散相は均一に収縮することができず、表面の一部がつぶれたような形状となり、窪みが形成される。皮膜を形成する方法としては、特開平8-166684号公報に記載された界面重合による方法が知られている。しかしながら、特開平8-166684号公報に記載されている方法では、皮膜の形成と重合性単量体の重合が同時に行われるため、重合過程において分散相が均一に収縮し窪みは形成されない。したがって、粒子に効率よく窪みを形成するためには、重合過程前に、懸濁液を50℃以下に保持して、皮膜の形成を十分に行うことが必要である。

【0025】皮膜の形成を行う場合の懸濁液の温度は、重合性単量体が重合する温度以下、すなわち50℃以下に保持する必要がある、好ましくは0～30℃である。懸濁液の温度が50℃を超えると、皮膜の形成が十分に行われる前に重合性単量体が重合し、粒子に窪みが形成されない恐れがある。なお、懸濁液を50℃以下に保持している間は、懸濁液は攪拌されていても良いし、攪拌されていなくても良い。また、懸濁液を保持する時間は、30分以上であり、好ましくは60分以上である。懸濁液を50℃に保持する時間が30分未満であると、皮膜の形成が不十分となり、粒子に窪みが形成されない恐れがある。

【0026】前記分散相中における2価以上の多塩基酸ハライドの添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01～2重量部であることが好ましい。また、前記水性媒体中における2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類の添加量は、水性媒体100重量部に対して0.01～2重量部であることが好ましい。2価以上の多塩基酸ハライド、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類の添加量が、0.01重量部未満では、形成される皮膜が薄くなったり、一部皮膜が形成されないために粒子に窪みが形成されない恐れがある。一方、2価以上の多塩基酸ハライド、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類の添加量が、2重量部を超えると、製造コストが高価となるうえ、形成される皮膜が厚くなりすぎて、得られる非球形重合粒子を電子写真用トナーとして用いた場合、定着性に問題が生じる恐れがある。また、2価以上多塩基酸ハライドと、2価以上のポリオールまたは2価以上のポリアミンのうち少なくとも1種類の添加の比率は、未反応物を残存させないために等モルの反応比率であることが好ましい。

【0027】前記分散相には、必要に応じて重合開始剤、上述の添加剤、希釈剤を加えることができる。重合開始剤は、重合性単量体に可溶であることが好ましい。

10

20

30

40

50



このような重合開始剤としては、N、N'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、その他の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。また、分散相に多くの重合開始剤が添加できないとき等には、必要に応じて、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、またはアゾ系あるいはジアゾ系の水溶性開始剤を併用しても良い。最終的に得られる非球形重合粒子の分子量および分子量分布を制御する目的で、または反応時間を制御する目的で、2種以上の重合開始剤を種々組み合わせる用いることが好ましい。

【0028】重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.05~20重量部、好ましくは1~10重量部の割合で添加される。重合開始剤が0.05重量部より少ないと重合時間が長時間となり、重合体の分子量が高くなりすぎるため好ましくない。一方、重合開始剤が20重量部を超えると、重合体の分子量が低くなりすぎるため好ましくない。非球形重合粒子に耐ブロッキング性や耐久性を付与するために、重合開始剤等の他にさらに架橋剤を分散相に添加することができる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン等の公知の物質を例示することができる。

【0029】分散相の調製は、重合性単量体に、2価以上の多塩基酸ハライド、重合開始剤、添加剤等を加え、攪拌によって溶解または均一に分散させることによって行われる。均一分散が困難な場合には、分散相を調製する過程の適当な段階において超音波分散やメディア式分散機等の分散機を使用しても良い。

【0030】前記の水性媒体とは、水を主体とするものである。また、必要に応じて、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、プロパノール、ブタノール、t-ブタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、アセトン等の有機溶媒を添加しても良い。

【0031】また、水性媒体には、分散安定剤、界面活性剤、乳化防止剤、増粘剤等を添加しても良い。前記分散安定剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールのような有機化合物、硫酸カルシウム、磷酸三カルシウムのような水難溶性無機微粒子が挙げられる。分散安定剤の添加量は、水性媒体に対して0.2~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。分散安定剤の添加量が0.2重量%より少ないと分散相の充分な分散安定性が得られにくく、20重量%より多いと重合反応から得られた懸濁重合粒子から分散安定剤を除去しにくくなる。

【0032】前記界面活性剤は、分散安定剤の助剤とし

て用いられる。このような界面活性剤としては、例えばドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。前記乳化防止剤としては、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等の中性塩が挙げられる。前記増粘剤は、重合反応して得られた非球形重合粒子の合一を防ぐものである。このような増粘剤としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール等が挙げられる。

【0033】さらに、分散安定剤として、磷酸三カルシウム等の水難溶性無機微粒子を使用した場合には、重合性単量体の重合が完了した後、水性媒体に濃硝酸、塩酸等を添加して、非球形重合粒子表面に付着した水難溶性無機微粒子を溶解、除去することが好ましい。非球形重合粒子表面に水難溶性無機微粒子が残存している場合、流動性、耐環境性の悪化の原因となる。

【0034】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) スチレン75重量部と2-エチルヘキシル25重量部に、セバシン酸ジクロライド1.0重量部(0.0042モル)、N、N'-アゾビスイソブチロニトリル4重量部を溶解させ、分散相を調製した。次に、蒸留水200重量部に、磷酸三カルシウムスラリー(太平化学産業株式会社製 商品名: TCP-10)200重量部を加えよく攪拌した。さらに、ドデシル硫酸ナトリウム0.08重量部、ハイドロキノン0.46重量部(0.0042モル)を溶解し、水性媒体を調製した。

【0035】水性媒体に分散相を加え、HOMOMIXER(特殊機化社製の造粒機)を用い、タービン翼の回転数10000rpmで5分間攪拌を行い、分散相を水性媒体に分散させて、分散相の懸濁粒子を有する懸濁液を得た。次にHOMOMIXERのタービン翼の回転数を50rpmに落とし、この懸濁液を40℃の恒温槽中で1時間放置し、分散相の表面に皮膜を形成させた。その後、懸濁液を回転数50rpmで攪拌しながら60℃で4時間、および90℃で4時間の条件で加熱し、分散相内の重合性単量体を重合させた。

【0036】重合完了後、室温まで冷却した後、水性媒体100重量部に対して濃硝酸を10重量部添加し、回転数50rpmで30分攪拌した。生成物を遠心脱水機にかけ水分のほとんどを除去した後、真空乾燥器により水分が0.1重量%以下になるまで乾燥を行い、本発明の窪みを有する非球形重合粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図2に示す。なお、この実施例における非球形重合粒子の体積平均粒子径は7.2μmであって、図2の非球形重合粒子における最長径A、窪みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは次のとおりであった。A: 8.4μm、B: 4.6μm、C: 1.8μm

【0037】(実施例2) 分散相に添加したセバシン酸

ジクロライドをテレフタル酸ジクロライド0.5重量部(0.0025モル)に変更し、水性媒体に添加したハイドロキノン<sub>1</sub>、4-ブタンジオール0.225重量部(0.0025モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法で本発明の窪みを有する非球形重合粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図3に示す。なお、この実施例における非球形重合粒子の体積平均粒子径は7.5 $\mu$ mであって、図3の非球形重合粒子における最長径A、窪みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは次のとおりであった。A:10.2 $\mu$ m、B:5.1 $\mu$ m、C:3.1 $\mu$ m

【0038】(実施例3)水性媒体に添加したハイドロキノン<sub>1</sub>をヘキサメチレンジアミン0.487重量部(0.0042モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法で本発明の窪みを有する非球形重合粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図4に示す。なお、この実施例における非球形重合粒子の体積平均粒子径は7.1 $\mu$ mであって、図4の非球形重合粒子における最長径A、窪みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは次のとおりであった。A:8.6 $\mu$ m、B:5.6 $\mu$ m、C:1.4 $\mu$ m

【0039】(実施例4)分散相に添加したセバシン酸ジクロライドをコハク酸ジクロライド0.75重量部(0.005モル)、イソフタル酸ジクロライド0.75重量部(0.00375モル)に変更し、水性媒体に添加したハイドロキノンを $m$ -フェニレンジアミン0.94重量部(0.0087モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法で本発明の窪みを有する非球形重合粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図5に示す。なお、この実施例における非球形重合粒子の体積平均粒子径は8.2 $\mu$ mであって、図5の非球形重合粒子における最長径A、窪みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは次のとおりであった。A:9.3 $\mu$ m、B:7.0 $\mu$ m、C:3.5 $\mu$ m

【0040】(実施例5)水性媒体に添加したハイドロキノン<sub>1</sub>をレゾルシノール0.27重量部(0.0025モル)、テトラメチレンジアミン0.15重量部(0.0017モル)に変更した以外は、実施例1と同様の方法で本発明の窪みを有する非球形重合粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図6に示す。なお、この実施例における非球形重合粒子の体積平均粒子径は7.2 $\mu$ mであって、図6の非球形重合粒子における最長径A、窪

みの開口部の最長径B、窪みの最深部の深さCは次のとおりであった。A:9.2 $\mu$ m、B:5.1 $\mu$ m、C:1.1 $\mu$ m

【0041】(比較例1)分散相におけるセバシン酸ジクロライドを非添加とした以外は、実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図7に示す。この比較例における粒子の体積平均粒子径は7.3 $\mu$ mであって、窪みのない球形の粒子が得られた。

【0042】(比較例2)水性媒体におけるハイドロキノン<sub>1</sub>を非添加とした以外は、実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図8に示す。この比較例における粒子の体積平均粒子径は7.1 $\mu$ mであって、窪みのない球形の粒子が得られた。

【0043】(比較例3)分散相におけるセバシン酸ジクロライドおよび水性媒体におけるハイドロキノンを非添加とした以外は、実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図9に示す。この比較例における粒子の体積平均粒子径は8.2 $\mu$ mであって、窪みのない球形の粒子が得られた。

【0044】次に前記実施例1~5及び比較例1~3で得られた各粒子について下記の評価をおこなった。

#### (1) 保存安定性

粒子10gを16時間50℃の環境下に放置した後、60メッシュ、100メッシュ、および200メッシュの網を通過させ、通過せず網の上に残る量(重量%)を測定した結果を表1に示した。

#### (2) 摩擦帯電量

粒子をトナーとして用いた場合の摩擦帯電量を下記方法にて測定した。すなわち、ノンコートフェライトキャリア(同和工業社製、商品名DFC-200(type S))100重量部に対して、前記各粒子5重量部を混合攪拌し、東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帯電量測定装置を使用して摩擦帯電量を測定して得られた結果を表1に示した。

#### (3) 複写機による評価

また、上記摩擦帯電量の評価に用いた粒子とキャリアとの攪拌物(現像剤)を使用して市販の複写機で転写紙上にベタ画像原稿のコピーを行ったところ、本発明の非球形重合粒子は流動性及び感光体へのクリーニング性に問題がなくコピーされることが確認された。

【0045】

【表1】



		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
保存安定性	60メッシュ (重量%)	0.3	0.1	0.3	0.2	0.1	7.5	7.8	10.5
	100メッシュ (重量%)	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	25.2	24.6	33.5
	200メッシュ (重量%)	0.5	0.4	0.6	0.5	0.3	40.9	39.7	49.3
フローオフ摩擦帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		-30.5	-28.2	+27.7	+28.8	-19.8	-38.8	-15.2	-4.3

## 【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の非球形重合粒子は、特定の反応物からなる皮膜を有するので、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れる。また、前記窪みが上述の条件を満足すれば、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性の両立が可能となる。また、体積平均粒径が、0.5～20 $\mu\text{m}$ であれば、より一層、粒子形状制御の効果が得られる。また、本発明の電子写真用トナーは、トナー粒子の20重量%以上が本発明の非球形重合粒子であるので、摩擦帯電性、流動性、保存安定性、耐久性等に優れたトナーとなる。また、本発明の非球形重合粒子の製造方法は、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れる非球形重合粒子を低コストで容易に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非球形重合粒子の一例を示す断面概\*

10\* 略図である。

【図2】 実施例1の非球形重合粒子のSEM画像である。

【図3】 実施例2の非球形重合粒子のSEM画像である。

【図4】 実施例3の非球形重合粒子のSEM画像である。

【図5】 実施例4の非球形重合粒子のSEM画像である。

【図6】 実施例5の非球形重合粒子のSEM画像である。

【図7】 比較例1の球形粒子のSEM画像である。

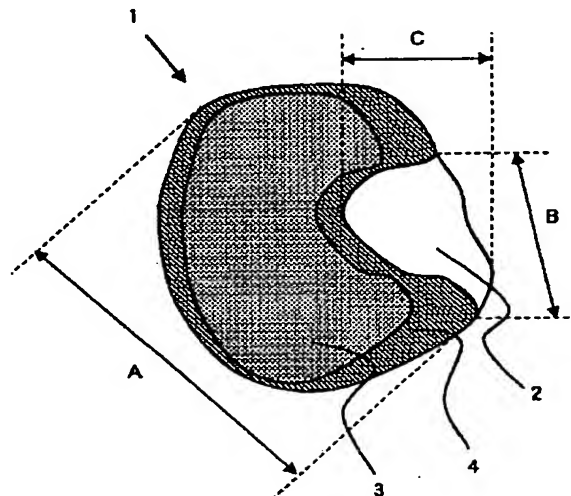
【図8】 比較例2の球形粒子のSEM画像である。

【図9】 比較例3の球形粒子のSEM画像である。

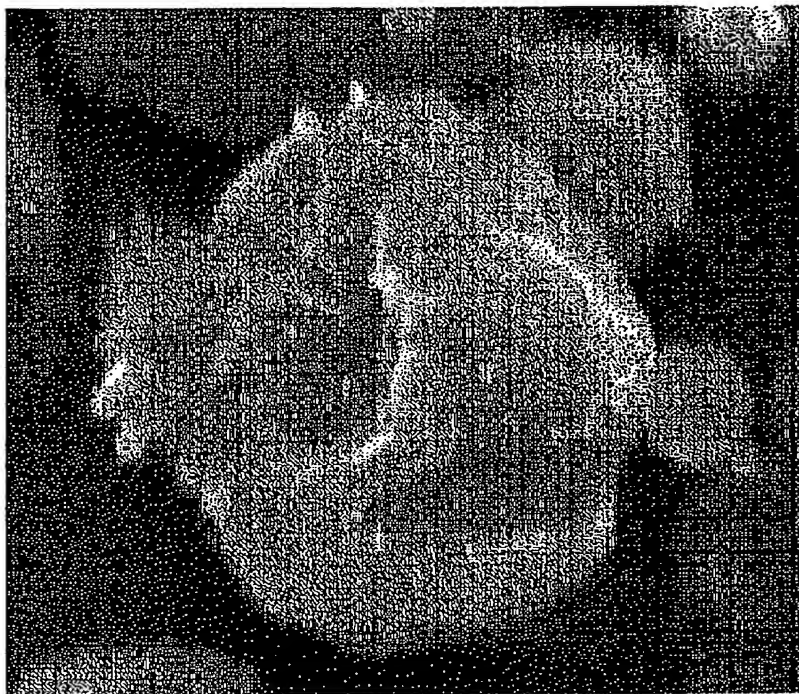
【符号の説明】

1…非球形重合粒子、2…窪み、3…粒子本体、4…皮膜

【図1】



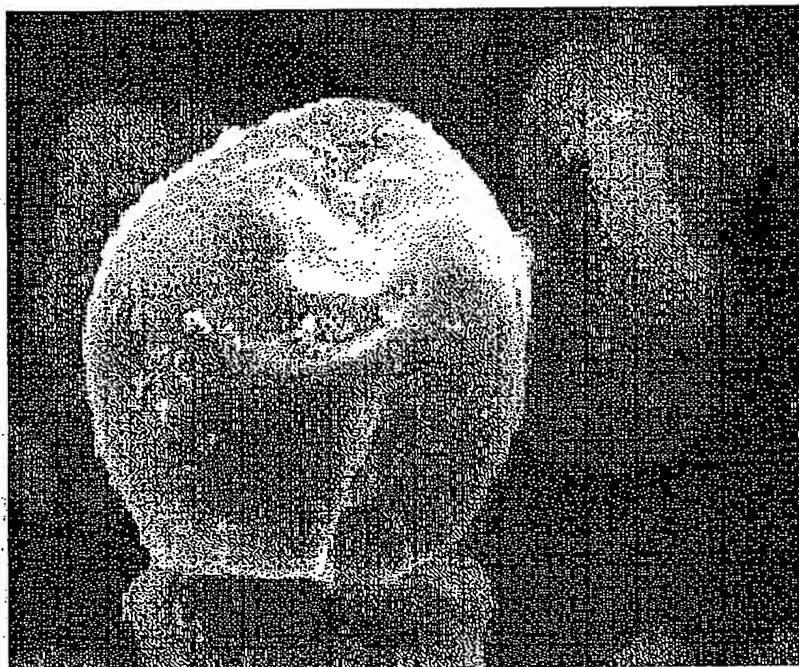
【図2】



【図3】



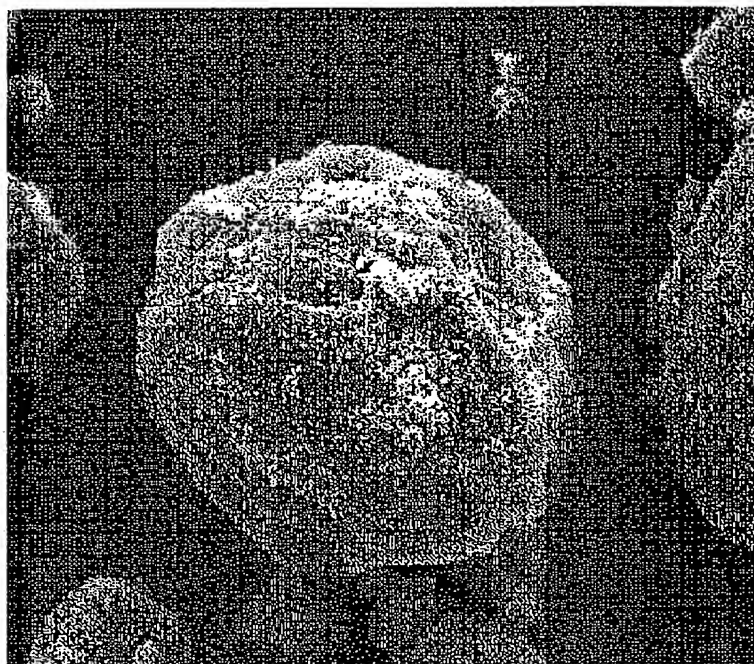
【図4】



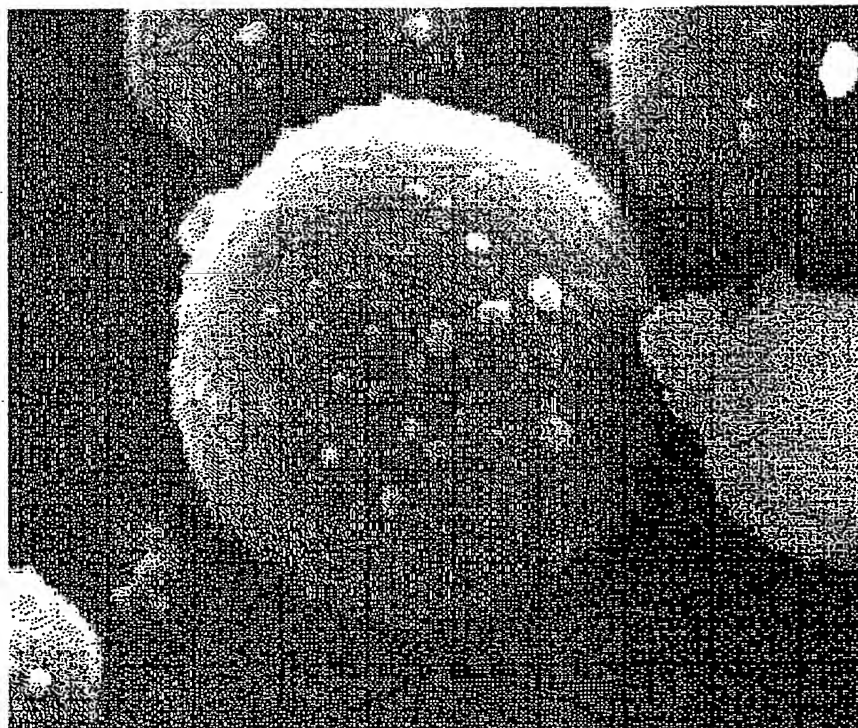
【図5】



【図6】

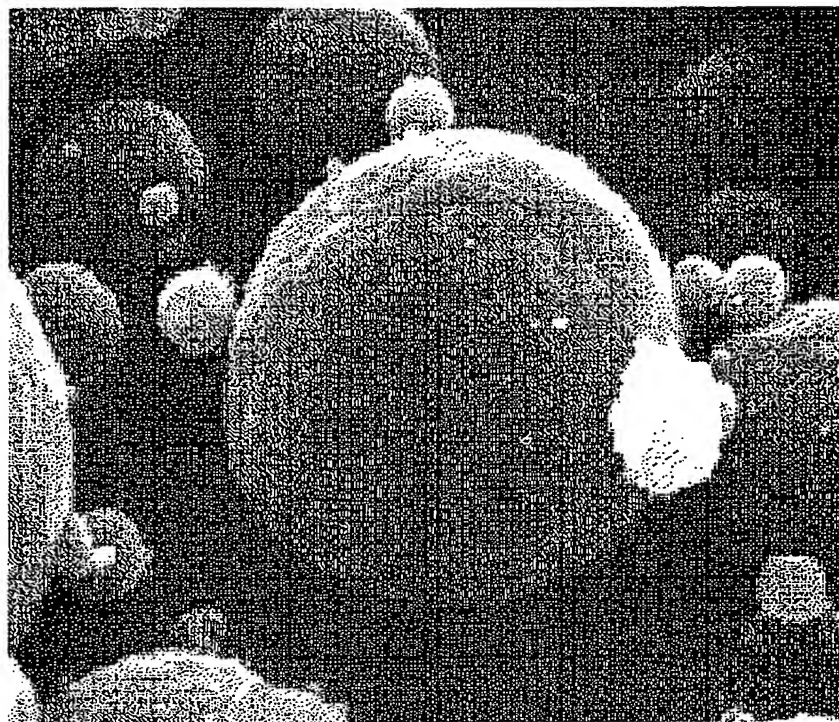


【図7】

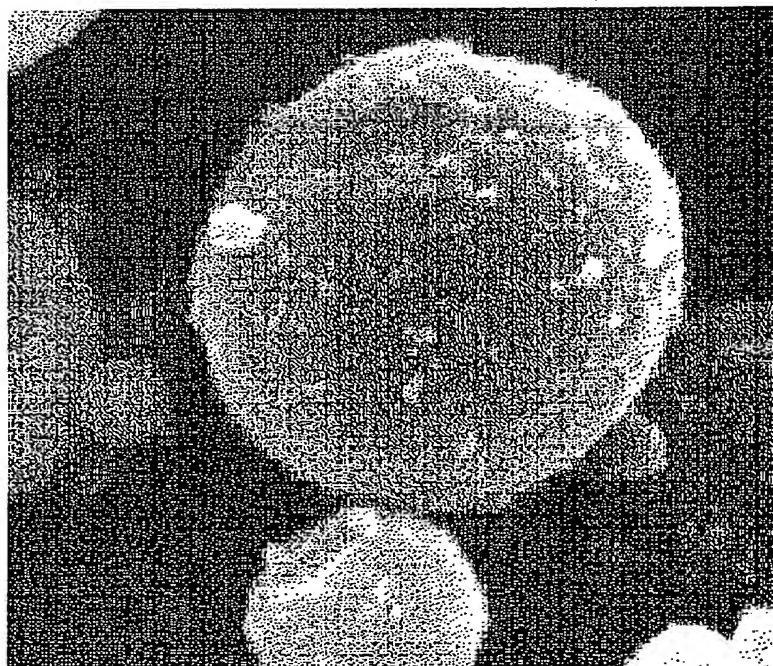




【図8】



【図9】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA13 AA15 AB06 AB07  
CA04 CA08 CA09 DA05 DA07  
EA10  
4J011 JB08 JB18 JB21 JB26 PA88  
PA96 PB08 PB40 PC07



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成14年9月25日(2002.9.25)

【公開番号】特開2001-310904(P2001-310904A)  
 【公開日】平成13年11月6日(2001.11.6)  
 【年通号数】公開特許公報13-3110  
 【出願番号】特願2000-129626(P2000-129626)  
 【国際特許分類第7版】

C08F 2/18  
 2/44  
 G03G 9/08 311  
 9/087

【F1】

C08F 2/18  
 2/44 C  
 G03G 9/08 311  
 384

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月9日(2002.7.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】しかしながら、この方法で得られた内部に空隙を有する粒子を、例えば電子写真用トナーとして用いた場合、耐久性や保存安定性が十分でないため、電子写真複写機の現像器内における攪拌により粉砕される、高温高湿下に曝されることによりブロッキングが起る問題が生じる恐れがあった。また、摩擦帯電性、流動性も十分なものではなかったため、より不定形の形状を有する粒子が求められている。耐ブロッキング性等の保存安定性に優れたトナー粒子を得る方法としては、多価イソシアネートを用いて界面反応により皮膜を形成する方法が、特開平8-166684号公報に提案されている。しかしながら、この方法により製造された粒子の形状は、球形であったために摩擦帯電性、クリーニング性が十分でなかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】粒子本体3を構成する重合体は、下記重合性単量体を重合させることによって形成されるものである。すなわち、該重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレ

ン、*p*-クロルスチレン、3、4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタシルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン列モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸及びその誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸及びその誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。これらの重合

性単量体は、目的に応じて単独あるいは2種以上を混合して使用することもできる。特に、重合性単量体の中でもスチレンまたはスチレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性単量体として用いると、得られる非球形重合粒子は比較的良好な帯電特性と樹脂強度を示し、電子写真用トナーとして用いたときの現像特性および耐久性を高めることができるので好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】2価以上のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレ

ン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビフェノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、1,2,6-トリヒドロキシシクロヘキサン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセロール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール等が挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また、非球形重合粒子の体積平均粒子径は、0.5~20μmであることが好ましい。体積平均粒子径が0.5μm未満では、粒子同士の凝集力が大きくなり、窪み形状変化による摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性付与効果が困難となり、20μmを超えると、粒子径が大きいために、これもまた窪み形状変化による摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性付与効果が困難となる恐れがある。